

(A)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-172129

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51)Int.Cl.
C 08 L 101/14
C 08 J 3/20
C 08 K 3/00
5/00

識別記号

F I
C 08 L 101/14
C 08 J 3/20
C 08 K 3/00
5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願平9-340225

(22)出願日

平成9年(1997)12月10日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 有元 敬浩

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 濱田 浩

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 船田 公一

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74)代理人 弁理士 羽島 修 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高吸水性樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高吸水性樹脂に有機機能性物質及び／又は無機機能性物質が均一且つ強固に固定された高吸水性樹脂組成物を効率的に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の高吸水性樹脂組成物の製造方法は、高吸水性樹脂に、スチーム雰囲気下で有機機能性物質及び／又は無機機能性物質を混合することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高吸水性樹脂に、スチーム雰囲気下で有機機能性物質及び／又は無機機能性物質を混合することを特徴とする高吸水性樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】 上記スチームの供給圧力が、100～1000kPaである請求項1記載の高吸水性樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 上記スチームの供給速度が、高吸水性樹脂100重量部に対し、時間当たり0.1～50重量部である請求項1又は2記載の高吸水性樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 上記高吸水性樹脂が、乾燥粉末である請求項1～3の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 上記高吸水性樹脂が、水及び／又は有機溶剤を含有するものである請求項1～3の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 上記有機機能性物質が、界面活性剤及び／又は高分子化合物である請求項1～5の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 上記有機機能性物質が、ラジカル連鎖禁止剤、金属キレート剤及び還元性物質からなる群より選ばれる1種以上である請求項1～5の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 上記無機機能性物質が、還元性物質、金属キレート剤、消臭剤及び流動性向上剤からなる群より選ばれる1種以上である請求項1～5の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高吸水性樹脂組成物の製造方法、詳しくは、高吸水性樹脂に機能性物質が均一に付着・浸透された吸水性樹脂組成物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】高吸水性樹脂は、その吸水性や保水性を利用して、生理用品、紙おむつ等の衛生分野、医療分野、食品工業分野、農芸分野等に幅広く用いられている。このような高吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸塩部分架橋体、でんぶん-アクリル酸塩グラフト架橋体、ポリエチレンオキシド架橋体、ポバール架橋体等が用いられている。

【0003】近年、吸水性能、流動性、耐候性、その他種々の特性向上を目的とし、上記高吸水性樹脂に種々の有機機能性物質及び／又は無機機能性物質を混合した高吸水性樹脂組成物が提案されてきている。高吸水性樹脂に有機機能性物質及び／又は無機機能性物質を混合する方法としては、例えば、次に示す方法が開示されている。特公平2-30336号公報には、高吸水性樹脂に有機機能性物質の水溶液を吹き付けるか、有機機能性

物質を有機溶剤に溶解し高吸水性樹脂を浸すか、又は逆相懸濁重合で得られる高吸水性樹脂の場合は重合分散液に有機機能性物質を添加する方法が開示されている。また、特開昭64-33149号公報には、含水または乾燥した高吸水性樹脂に機能性物質の溶液または分散液を添加し混合する方法、含水した高吸水性樹脂に機能性物質を粉体で添加し混合する方法、両者をドライブレンドし加水する方法が開示されている。また、特公平6-98306号公報には、高吸水性樹脂粉末に、水不溶性の機能性物質を水分散液として添加し混合する方法が開示されている。しかし、これらの方法では、物理的な混合のみまたはそれに近い状態のため、機能性物質との混合状態が不均一であり、機能性物質の効果が得られなかったり、均一性を上げるために水分量を増加させると凝集物が生成する問題が生じる。また、高吸水性樹脂に対する機能性物質の付着力が弱いため、運搬時や使用時に機能性物質が分離や脱落する問題があった。

【0004】また、特開平1-113406号公報には、高吸水性樹脂に、2個以上の官能基を有する架橋剤を混合し、水蒸気を接触させて架橋させる方法が開示されている。しかし、この方法では、単に高吸水性樹脂の表面で架橋剤の反応を均一に効率よく進めているだけである。

【0005】従って、本発明の目的は、高吸水性樹脂に有機機能性物質及び／又は無機機能性物質が均一かつ強固に固定された高吸水性樹脂組成物を効率的に製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、高吸水性樹脂に、特定条件下で有機機能性物質及び／又は無機機能性物質を混合することにより、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0007】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、高吸水性樹脂に、スチーム雰囲気下で有機機能性物質及び／又は無機機能性物質を混合することを特徴とする高吸水性樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高吸水性樹脂組成物の製造方法について詳細に説明する。本発明に用いられる高吸水性樹脂は、実質的に水に溶解せず、水を吸水し膨潤するものである。この様な高吸水性樹脂に特に制限はなく、例えば、ポリアクリル酸塩架橋体、ポリ(ビニルアルコール／アクリル酸塩)共重合体架橋体、澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体(架橋体)及びポリビニルアルコール-ポリ無水マレイン酸塩グラフト共重合架橋体のようなカルボキシル基又はその塩を有する高分子化合物の部分架橋体や、カルボキシメチルセルロース塩架橋体のような多糖類の部分架橋体が挙げられる。特に吸水性能の点からは、ポリアクリル酸塩架橋体又は澱

粉ーアクリル酸塩グラフト共重合体(架橋体)を用いることが好ましく、就中ポリアクリル酸塩架橋体を用いることが最も好ましい。なお、これらの高吸水性樹脂は、各々単独で使用してもよく又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0009】なお、上記高吸水性樹脂において、「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。ここで、上記高吸水性樹脂の中和度は、該高吸水性樹脂中の酸基のモル数に基づいて0.01~100%であり、好ましくは1~99%であり、更に好ましくは40~95%である。

【0010】また、上記高吸水性樹脂は、その形態に特に制限されず、乾燥粉末(乾燥状態の粉末)、あるいは水及び/又は有機溶剤を含有するもの(含水状態及び/又は溶剤含有状態)等の形態とされる。ここで、「乾燥状態」とは、水を全く含まない(水の含有量が0重量%)高吸水性樹脂(以下、「乾燥樹脂」という)100重量部に対する含水率が1重量部未満である状態をいう。また、「含水状態」とは、乾燥樹脂100重量部に対する含水率が1重量部以上である状態をいう。かかる含水状態としては、通常、乾燥樹脂100重量部に対する含水率が1~100重量部である状態が好ましく、1~50重量部である状態が更に好ましい。乾燥樹脂100重量部に対する含水率が100重量部を超えると、凝集したり、乾燥が必要となり乾燥の負荷が大きくなる場合がある。また、「溶剤含有状態」とは、懸濁重合により高吸水性樹脂を調製する場合に得られる懸濁重合品の固液分離状態や、溶剤により高吸水性樹脂を洗浄する場合における洗浄後の該溶剤を含有している状態等の有機溶剤を含有している状態をいう。かかる有機溶剤を含有していると、溶剤除去に要するエネルギーコストが上昇するため、溶剤の含有率は少ない方が良く、具体的には、乾燥樹脂100重量部に対して、好ましくは1~50重量部であり、更に好ましくは5~20重量部である。上記高吸水性樹脂の形態のうち、特に、乾燥粉末、又は乾燥樹脂100重量部に対する含水率が1~100重量部である含水状態が好ましい。

【0011】上記高吸水性樹脂の粒子の平均粒径は、特に制限されず任意であるが、高吸水性樹脂自体の性能を発揮する点、適度の比表面積を有し後述の有機機能性物質及び/又は無機機能性物質の付着量を獲得する点、及びこれらの機能性物質との均一混合性の点から、好ましくは1~1000μmであり、更に好ましくは10~800μmであり、一層好ましくは100~600μmである。なお、高吸水性樹脂の粒子の平均粒径は、累積下重量分率が50%に当たる粒子径(D50)とした。

【0012】本発明に用いられる有機機能性物質及び/又は無機機能性物質は、上記高吸水性樹脂に付着して、均一且つ強固に固定されるものであり、該高吸水性樹脂の機能を向上させるものである。本明細書において、

「機能性」とは、耐尿性、耐光性等に関連するゲル強度の経時安定性；吸水速度、液通過速度などの吸水性能；脱臭性、消臭性；マカロ防止、流動性；着色；抗菌性等の効果のうち少なくとも1つを高吸水性樹脂に付与させる性能をいう。従って、上記有機機能性物質とは、上記効果を高吸水性樹脂に付与する有機物質をいい、また、上記無機機能性物質とは、上記効果を高吸水性樹脂に付与する無機物質をいう。

【0013】本発明に用いられる上記有機機能性物質は、高吸水性樹脂に所望の機能を付与し得る有機物質であり、特に、水溶性又は水分散性であることが好ましい。このような有機機能性物質としては、以下に示すように、(i)吸水速度を向上させる有機機能性物質、(ii)経時安定性を向上させる有機機能性物質、(iii)着色、抗菌性、流動性等を向上させるその他の有機機能性物質がある。なお、これらの有機機能性物質は、各々単独で使用してもよく又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0014】(i)吸水速度を向上させる有機機能性物質としては、界面活性剤及び/又は高分子化合物が用いられる。上記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のHLB 7以上の非イオン界面活性剤；脂肪酸塩、アルキルナフタレンスルフォン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル等のアニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤等が挙げられる。上記高分子化合物としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリラミド、メチセルロース、エチセルロース、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、水溶性ナイロン、ポリエチレンイミン、ポリビニルビロリドン等が挙げられる。

【0015】(ii)経時安定性を向上させる有機機能性物質としては、ラジカル連鎖禁止剤、金属キレート剤及び還元性物質からなる群より選ばれる1種以上が用いられる。上記ラジカル連鎖禁止剤としては、ラジカル連鎖禁止能を有する化合物であれば良く、従来公知の酸化防止剤、重合禁止剤、ラジカル捕捉剤等が挙げられる。これらのラジカル連鎖禁止剤の中でも、特に25°Cで水100gに対し、0.1g以上溶解するのが好ましい。このようなラジカル連鎖禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ベンゾキノン、メチルハイドロキノン、t-ブチルハイドロキノン、ビ

ロガロール、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、五倍子または没食子等から得られる加水分解型タンニンやガンピア等から得られる縮合型タンニン等のタンニン酸及びその塩、リグニスルホン酸塩、クエルセチンやエラグ酸等のフラボノイド類及びその塩、カテコール、レゾルシン等のフェノール系化合物及びその誘導体類、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、チオ尿素等のアミン系化合物等が挙げられる。これらの中でも、ビロガロール、没食子酸、没食子酸エステル、タンニン酸、フラボノイド類、チオ尿素等が好ましい。また、これらのラジカル連鎖禁止剤は、リン酸、クエン酸等の金属キレート剤やメルカブタン類、低級脂肪酸アルコール類あるいはカルボン酸類といった連鎖移動剤を組み合わせて用いることができる。

【0016】また、上記金属キレート剤としては、炭素原子数6以上の飽和又は不飽和炭化水素基からなる疎水部と、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基及びリン酸基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する親水部とからなる疎水部及び親水部含有化合物； β -シケトン誘導体；トロボロン誘導体等が用いられる。ここで、上記疎水部及び親水部含有化合物としては、例えば、多価カルボン酸誘導体、ヒドロキシカルボン酸誘導体、イミノジ酢酸誘導体、有機酸アミド誘導体、N-アシル化アミノ酸誘導体、リン酸エステル誘導体、ホスホン酸誘導体又は多価ホスホン酸誘導体等が挙げられる。具体的には、クエン酸モノアルキルアミド、クエン酸モノアルケニルアミド、クエン酸モノアルキルエステル、クエン酸モノアルケニルエステル、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸、N-アシル化グルタミン酸、N-アシル化アスパラギン酸、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸、モノアルキルリン酸エステル、モノアルケニルリン酸エステル又はそれらのアルカリ金属塩若しくはアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

【0017】また、上記還元性物質としては、例えば、システイン、グルタチオン、チオグリコール酸、2-メルカブトエタノール等のメルカブタン化合物；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類；糖類、ギ酸、ショウ酸等が挙げられる。

【0018】上記(iii)経時安定性を向上させる物質のうち、経時安定性効果が一層優れる点で、金属キレート剤、中でもクエン酸モノアルキルアミド、N-アシル化グルタミン酸ソーダ、とりわけN-アシル化グルタミン酸ソーダが好ましい。

【0019】(iii) その他の有機機能性物質としては、不溶性アゾ顔料等の各種有機顔料、カーボンブラック、着色剤等の着色させる物質；抗菌剤等の抗菌性を向上させる物質；流動化剤等の流動性を向上させる物質等が用

いられる。

【0020】本発明に用いられる上記無機機能性物質は、高吸水性樹脂に所望の機能を付与し得る無機物質である。このような無機機能性物質としては、以下に示すように、(i) 経時安定性を向上させる無機機能性物質、(ii) 消臭性を向上させる無機機能性物質、(iii) 流動性を向上させる無機機能性物質等がある。なお、これらの無機機能性物質は、各々単独で使用してもよく又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

- 10 【0021】(i) 経時安定性を向上させる無機機能性物質としては、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の含イオン系無機化合物のような還元性物質や、リン酸等の無機酸類のような金属キレート剤等が挙げられる。
(ii) 消臭性を向上させる無機機能性物質としては、アバタイト、活性炭、アルミナ、シリカ、ゼオライト等の消臭剤が挙げられる。
(iii) 流動性を向上させる無機機能性物質としては、コロイダルシリカ、ホワイトカーボン、超微粒子状シリカ等の(含水/無水)二酸化珪素主成分物質；板状水和アルミナ、繊維状水和アルミナ等の(含水/無水)酸化アルミナ主成分物質；ルチル型、アナタース型等の(含水/無水)酸化チタン主成分物質；ハイドロタルサイト、ペントナイト、カオリナイト、カオリン、アタバルガイド、塩基性炭酸マグネシウム、軽量または重量炭酸カルシウム、軟質または硬質クレー、タルク、バーミクレート、硫酸バリウム、マイカ、珪藻土、アルミナ、アルミニシリケート、ゼオライト、リン酸カルシウム、酸化亜鉛、ジルコニア等の流動性向上剤が挙げられる。
- 20 20 即ち、上記無機機能性物質としては、還元性物質、金属キレート剤、消臭剤及び流動性向上剤からなる群より選ばれる1種以上が用いられる。
- 30 【0022】上記有機機能性物質及び/又は無機機能性物質(以下、両者を総称して「機能性物質」という)は、上記高吸水性樹脂に添加した後、後述の如く混合される。ここで、上記機能性物質の添加量は、通常、乾燥樹脂100重量部に対して、好ましくは0.0001~30重量部であり、更に好ましくは0.01~10重量部である。該機能性物質の添加量が0.0001重量部未満では添加効果が認知できなくなる場合があり、30重量部を超えても機能性物質同士の接着や高吸水性樹脂に付着しない余分の機能性物質が増え、高吸水性樹脂への付着量はさほど変わらず、添加効果が得られにくい。
- 40 【0023】また、上記機能性物質の添加方法は、特に制限されないが、粉末状態で添加する方法、又は水溶液若しくは分散液として添加する方法が好ましい。ここで、上記水溶液として添加する方法をとる場合、添加温度は、通常、常温以下又は加熱状態の温度であり、好ましくは10~90°Cである。また、上記分散液として50 添加する方法としては、例えば、スラリー、懸濁液、乳

化液等として添加する方法が挙げられる。上記水溶液又は分散液として添加する方法をとる場合、該水溶液又は分散液中の水分量は、上記機能性物質1重量部に対して、好ましくは1～1000重量部であり、更に好ましくは10～500重量部である。該水分量が1重量部未満では、水溶液又は分散液の粘度が上昇し、取り扱いが困難となる場合があり、1000重量部を超えると、水分が増え凝集したり、過剰の水分を除去するためのユーティリティーコスト及び時間が必要となる場合があり好ましくない。また、有機溶剤の溶液や有機溶剤の分散液として添加する方法をとることもできる。

【0024】また、上記機能性物質の平均粒径は、特に制限されず、上記機能性物質の添加方法に応じて適宜選択されるが、通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、上記機能性物質と上記高吸水性樹脂との粒径比〔(上記機能性物質の平均粒径)/(高吸水性樹脂の平均粒径)〕は、好ましくは $0.0001\sim0.2$ であり、更に好ましくは $0.001\sim0.1$ である。上記平均粒径の範囲にある機能性物質を上記粒径比の範囲内で用いることにより、該機能性物質が高吸水性樹脂に付着することにより、該機能性物質が高吸水性樹脂に付着する部分の面積(付着面積)が充分となり、均一に且つ強固に固定することができる。これに対し、上記機能性物質の平均粒径が大きすぎる($50\text{ }\mu\text{m}$ を超える)又は上記粒径比が大きすぎる(0.2 を超える)と、高吸水性樹脂に対する機能性物質の付着面積が小さくなり、高吸水性樹脂に付着し難くなったり、付着強度の低下などが生じて脱落しやすくなる。特に、上記機能性物質を粉末状態で添加する方法及び懸濁液若しくは乳化液として添加する方法をとる場合には、高吸水性樹脂への付着性の点から、上記機能性物質の平均粒径又は上記粒径比は大きすぎない方が良い。また、上記機能性物質を水溶液として添加する方法をとる場合には、溶解の容易さの点から、上記機能性物質の平均粒径又は上記粒径比は大きくすぎないほうが良い。このように、上記機能性物質の平均粒径又は上記粒径比が大きすぎると、付着力の低下等が生じるため、充分付着させるためには該機能性物質の添加量を多くしなければならず不経済であり、機能性向上の効果が充分に得られないこともある。

【0025】本発明の製造方法においては、上記高吸水性樹脂に、スチーム(水蒸気)雰囲気下で上記機能性物質を混合する。即ち、上記高吸水性樹脂と上記機能性物質とを混合する際にスチーム雰囲気下にあることが必須である。従って、スチームの供給は、上記高吸水性樹脂に上記機能性物質を添加前、添加中又は添加後に行われる。そして、必要であるならば同時に加熱を行う。スチーム雰囲気下にすることにより、高吸水性樹脂中の水分量を均一に、また必要以上に水分を吸水させないようにし、高吸水性樹脂同士の凝集を防止し機能性物質を拡散し易くすることで、機能性物質を高吸水性樹脂に均一且つ強固に固定することができる。このように、本発明

は、機能性物質を高吸水性樹脂に均一且つ強固に固定することを目的としており、架橋反応することを目的とした従来技術とは異なるものである。

【0026】上記スチームの供給圧力は、特に限定されないが、好ましくは $100\sim1000\text{ kPa}$ 、更に好ましくは $110\sim500\text{ kPa}$ 、特に好ましくは $130\sim300\text{ kPa}$ である。該スチームの供給圧力が 100 kPa 未満ではスチームの凝縮により高吸水性樹脂が高含水状態となり凝集が生じる場合や、高吸水性樹脂が高含水状態になると水の除去に要するエネルギーコストが大きくなる場合があり、 1000 kPa を超えると供給するスチームの熱により機能性物質や高吸水性樹脂の分解が生ずる場合があり好ましくない。

【0027】また、上記スチームの供給速度(時間当たりの供給量)は、特に限定されないが、通常、高吸水性樹脂100重量部に対し、時間当たり $0.1\sim5.0$ 重量部、好ましくは $1\sim2.0$ 重量部である。該スチームの供給速度が時間当たり 0.1 重量部未満ではスチーム雰囲気下にする効果が見られない場合があり、 5.0 重量部を超えても効果の向上は期待できず経済的に不利になる場合がある。

【0028】また、上記スチームの供給量は、特に限定されないが、通常、高吸水性樹脂100重量部に対し、 $0.1\sim6.0$ 重量部、好ましくは $1\sim3.0$ 重量部である。該スチームの供給量が 0.1 重量部未満では高吸水性樹脂に対する機能性物質の付着が不均一となる場合があり、 6.0 重量部を超えても効果の向上は期待できず経済的に不利になる場合がある。

【0029】上記高吸水性樹脂と上記機能性物質とを混合する方法としては、特に制限はないが、機械的流動下、ガスによる流動下等の流動下で混合する方法が好ましい。上記機械的流動下で混合する際に用いられる装置としては、機械力による混合装置、具体的には、ニーダー、ナウターミキサー、ボールミル、V型混合機、リボンブレンダー、コニカルブレンダー、ヘンシェルミキサー、ライカイ、バドル型混合機、スクリュー型混合機、回転円盤型混合機、高速回転バドル型混合機等の混合機や、攪拌型乾燥機等が挙げられる。一方、上記ガスによる流動下で混合する際に用いられる装置としては、流動層乾燥機、噴霧乾燥機等が挙げられる。尚、上記機能性物質の添加とスチーム雰囲気下における混合とは、同一装置を用いてもよく、又は異なる装置を用いてもよい。

【0030】また、上記高吸水性樹脂と上記機能性物質とを混合する際の混合系(混合装置等)内の圧力は、特に限定されないが、好ましくは $7\sim1000\text{ kPa}$ 、更に好ましくは $40\sim500\text{ kPa}$ 、特に好ましくは $100\sim300\text{ kPa}$ である。該混合系内の圧力が 7 kPa 未満では、スチームの凝縮により高吸水性樹脂が高含水状態となり凝集が生じる場合や、高吸水性樹脂が高含水状態になると水の除去に要するエネルギーコストが大き

くなる場合があり、1000 kPaを超えると供給するスチームの熱により機能性物質や高吸水性樹脂の分解が生ずる場合があり好ましくない。更に、上記範囲外では設備的に高真空対応又は高圧対応が必要となりコストアップにつながるので好ましくない。

【0031】また、上記混合系内の混合物温度は、特に限定されないが、好ましくは50～180°C、更に好ましくは70～155°C、特に好ましくは80～135°Cである。該混合系内の混合物温度が50°C未満ではスチームの凝縮が激しく高吸水性樹脂の含水量が上昇し凝集が生じる場合があり、180°Cを超えると機能性物質、更には高吸水性樹脂の熱分解が生じる場合があり好ましくない。

【0032】また、上記高吸水性樹脂と上記機能性物質とを混合する際の混合時間は、特に制限はないが、好ましくは12時間以内であり、更に好ましくは0.5～6時間である。該混合時間が12時間を超ても、効果は変わらず経済的に不利になる場合があるので好ましくない。

【0033】本発明の製造方法によれば、スチームを用いることにより、高吸水性樹脂の粒子表面で水の凝縮及び蒸発が繰り返されるため、粒子内部まで水分を吸水させずに処理を行うことができ、スチーム等諸条件の組み合わせに応じて、高吸水性樹脂の含水率を任意に設定できる。上記の水の凝縮及び蒸発は、高吸水性樹脂の粒子表面において該樹脂自体の膨潤及び収縮が生じることにより、機能性物質は該樹脂の粒子内部方向へ固定される。以上のように、本発明の製造方法によれば、スチーム雰囲気下における上記高吸水性樹脂と上記機能性物質との混合の際のスチーム等諸条件の組み合わせにより、任意の含水率の高吸水性樹脂を用いて処理可能となる。また、高吸水性樹脂の粒子表面において上記の水の凝縮及び蒸発並びに上記の樹脂自体の膨潤及び収縮が起こるため、機能性物質の拡散が容易となり、高吸水性樹脂に機能性物質が均一且つ強固に固定された高吸水性樹脂組成物を効率的に得ることができる。尚、従来技術では、スチームを用いず水を用いるため、投入するとともに局部的に高吸水性樹脂の粒子に不均一に吸水される。また、均一に吸水されるようにすると使用水分量が増加し、これにより、高吸水性樹脂の粒子が凝集したり又は水分の除去にエネルギーを要することになる。

【0034】本発明の製造方法により得られた高吸水性樹脂組成物は、上述のように高吸水性樹脂に機能性物質が均一且つ強固に固定されたものであり、これにより、優れた機能を有するものであるため、生理用品、紙おむつ等の衛生分野、医療分野、食品工業分野、農芸分野等、幅広く種々の用途に用いられる。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。

【0036】先ず、以下の実施例及び比較例において得られた高吸水性樹脂組成物についての評価方法を次に示す。高吸水性樹脂組成物の評価は、それぞれの付加機能（下記【表1】参照）ごとに行なった。高吸水性樹脂に、経時安定性を向上させる機能性物質が均一付着していないければ、局部的な劣化が生じ、経時安定性が低下する。

10 また、高吸水性樹脂に、流動性を向上させる機能性物質が均一付着していないければ、局部的に流動性不良部が生じ、全体的な流動性が低下する。従って、下記の評価方法によって付加機能ごとの評価を行うことにより、高吸水性樹脂に対する機能性物質の均一付着の程度を判断することができる。

【0037】（経時安定性）濃度0.05重量%のL-アスコルビン酸を含有した生理食塩水45重量部によって1重量部の高吸水性樹脂組成物を膨潤させ、これをサンプル管に入れ、40°Cの高温槽中に置き、3時間後の膨潤粒子（ゲル）の様子を観察し、次の基準により経時安定性を評価した。

◎：膨潤粒子は、流動性も曳糸性もなく、そのままの形状を示す。

○：膨潤粒子は、若干の流動性と曳糸性を有するが、そのままの形状を示す。

△：膨潤粒子は、溶解まで至らないが、流動性と曳糸性を有し、形状が不明瞭化する。

×：膨潤粒子は、一部が溶解し液状のものが見られ、半数以上の粒子は形状を残さない。

20 【0038】（流動性）流動性測定機であるパウダーテスター〔ホソカワミクロン（株）製〕により、安息角、圧縮度、スパチュラ角及び均一度をそれぞれ測定して流動性指数を求め、次の基準により流動性を評価した。

90～100：最も良好

80～89：かなり良好

70～79：良好

60～69：普通

40～59：あまり良くない

20～39：不良

40 0～19：非常に悪い

【0039】（固定強度）得られた高吸水性樹脂組成物50重量部を、目開き88ミクロンの金網篩に投入し、30分間ロータップシェーカーで処理を行い、目視観察により固定強度（機能性物質が脱落せずに高吸水性樹脂に固定している度合い）を評価した。

【0040】（実施例1）有機機能性物質としてのN-アシル化グルタミン酸ソーダ（粉末）〔商品名：アミントHS-21、味の素（株）製〕0.1重量部をイオン交換水10重量部に添加し、60°Cで溶解させ、機能性物質の水溶液を調製した。双腕型ニーダー〔（株）入

江製作所製)に、乾燥樹脂100重量部に対する含水率が25重量部の高吸水性樹脂(ポリアクリル酸ナトリウム架橋体、商品名:ボイズSA-20、花王(株)製)100重量部を投入し、先に調製した機能性物質の水溶液を添加した。次に、190kPaのスチームを時間当たり10重量部の速度でニーダー内に供給しながら攪拌した。1時間攪拌後、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物の経時安定性を評価した。また、この高吸水性樹脂組成物の固定強度を評価したところ、篩下にはほとんど機能性物質の脱落は認められなかった。更に、固定強度評価後の高吸水性樹脂組成物の経時安定性を評価した。固定強度評価前後の経時安定性の評価結果を下記〔表1〕に示す。

〔0041〕〔実施例2〕双腕型ニーダー〔(株)入江製作所製〕に、高吸水性樹脂(乾燥粉末)〔ボイズSA-20〕100重量部を投入し、有機機能性物質としてのN-アシル化グルタミン酸ソーダ(粉末)〔アミソフトHS-21〕0.01重量部を添加した。次に、300kPaのスチームを時間当たり10重量部の速度でニーダー内に供給しながら攪拌した。1時間攪拌後、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物の経時安定性を評価した。また、この高吸水性樹脂組成物の固定強度を評価したところ、篩下にはほとんど機能性物質の脱落は認められなかった。更に、固定強度評価後の高吸水性樹脂組成物の経時安定性を評価した。固定強度評価前後の経時安定性の評価結果を下記〔表1〕に示す。

〔0042〕〔実施例3〕有機機能性物質としてのケエン酸モノアルキルアミドNa塩(粉末)〔アルキル基の炭素数18〕0.1重量部をイオン交換水10重量部に溶解させ、機能性物質の水溶液を調製した。双腕型ニーダー〔(株)入江製作所製〕に、高吸水性樹脂(乾燥粉末)〔ボイズSA-20〕100重量部を投入し、先に調製した機能性物質の水溶液を添加した。次に、300kPaのスチームを時間当たり10重量部の速度でニーダー内に供給し、更に同じスチームをニーダーシャケットにも供給しながら攪拌した。1時間攪拌後、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物の経時安定性を評価した。また、この高吸水性樹脂組成物の固定強度を評価したところ、篩下にはほとんど機能性物質の脱落は認められなかった。更に、固定強度評価後の高吸水性樹脂組成物の経時安定性を評価した。固定強度評価前後の経時安定性の評価結果を下記〔表1〕に示す。

〔0043〕〔実施例4〕双腕型ニーダー〔(株)入江製作所製〕に、高吸水性樹脂(乾燥粉末)〔ボイズSA-20〕100重量部を投入し、有機機能性物質としてのケエン酸モノアルキルアミドNa塩(粉末)〔アルキ

ル基の炭素数18〕1重量部を添加した。次に、190kPaのスチームを時間当たり10重量部の速度でニーダー内に供給しながら攪拌した。1時間攪拌後、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物の経時安定性を評価した。また、この高吸水性樹脂組成物の固定強度を評価したところ、篩下にはほとんど機能性物質の脱落は認められなかった。更に、固定強度評価後の高吸水性樹脂組成物の経時安定性を評価した。固定強度評価前後の経時安定性の評価結果を下記〔表1〕に示す。

〔0044〕〔実施例5〕双腕型ニーダー〔(株)入江製作所製〕に、高吸水性樹脂(乾燥粉末)〔ボイズSA-20〕100重量部を投入し、無機機能性物質としての酸化ケイ素(商品名:エロジル-200、日本エロジル(株)製)1重量部を添加した。次に、190kPaのスチームを時間当たり10重量部の速度で乾燥機内に供給しながら攪拌した。1時間攪拌後、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物の流動性を評価した。また、この高吸水性樹脂組成物の固定強度を評価したところ、篩下にはほとんど機能性物質の脱落は認められなかった。更に、固定強度評価後の高吸水性樹脂組成物の流動性を評価した。固定強度評価前後の流動性の評価結果を下記〔表1〕に示す。

〔0045〕〔実施例6〕無機機能性物質としての酸化ケイ素(エロジル-200)1重量部をイオン交換水10重量部に分散させ、機能性物質の分散液を調製した。双腕型ニーダー〔(株)入江製作所製〕に、高吸水性樹脂(乾燥粉末)〔ボイズSA-20〕100重量部を投入し、先に調製した分散液を添加した。次に、300kPaのスチームを時間当たり10重量部の速度でニーダー内に供給し、更に同じスチームをニーダーシャケットにも供給しながら攪拌した。1時間攪拌後、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物の流動性を評価した。また、この高吸水性樹脂組成物の固定強度を評価したところ、篩下にはほとんど機能性物質の脱落は認められなかった。更に、固定強度評価後の高吸水性樹脂組成物の流動性を評価した。固定強度評価前後の流動性の評価結果を下記〔表1〕に示す。

〔0046〕〔比較例1~6〕実施例1~6において、スチームを供給しない以外は同じ操作を行い、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物それぞれの付加機能を評価した。また、これらの高吸水性樹脂組成物の固定強度を評価したところ、何れも篩下に機能性物質の脱落が認められた。更に、固定強度評価後の高吸水性樹脂組成物それぞれの付加機能を評価した。固定強度評価前後の付加機能の評価結果をそれぞれ下記〔表1〕に示す。

〔0047〕

〔表1〕

	高吸水性樹脂 (重量部)	機能性物質				評価結果
		種類	付加機能	量 (重量部)	流动性	
実施例	1 100	アシモ化アラミニン酸ソーダ	経時安定性	0.1	水溶液	◎ ◎
	2 100	アシモ化アラミニン酸ソーダ	経時安定性	0.01	粉体	◎ ◎
	3 100	クエン酸モルタルアミドNa塩	経時安定性	0.1	水溶液	◎ ◎
	4 100	クエン酸モルタルアミドNa塩	経時安定性	1	粉体	◎ ◎
	5 100	酸化ケイ素	流动性	1	粉体	最も良好 最も良好
	6 100	酸化ケイ素	流动性	1	分散液	最も良好 最も良好
比較例	1 100	アシモ化アラミニン酸ソーダ	経時安定性	0.1	水溶液	○ △
	2 100	アシモ化アラミニン酸ソーダ	経時安定性	0.01	粉体	△ △
	3 100	クエン酸モルタルアミドNa塩	経時安定性	0.1	水溶液	△ △
	4 100	クエン酸モルタルアミドNa塩	経時安定性	1	粉体	△ △
	5 100	酸化ケイ素	流动性	1	粉体	良好 普通
	6 100	酸化ケイ素	流动性	1	分散液	良好 普通

*評価結果の欄の上段は固定強度評価前の結果であり、下段は固定強度評価後の結果である。

【0048】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、高吸水性樹脂に有機機能性物質及び／又は無機機能性物質が均一且*

*つ強固に固定された高吸水性樹脂組成物を効率的に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大▲崎▼ 和友

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究室内

Translation of selected passages from JP-A-172129/1999

Page 1, Abstract:**【Abstract】**

【Object】 To provide a process for efficiently producing a high water-absorbent resin composition in which an organic functional substance and/or an inorganic functional substance are uniformly and firmly fixed to a high water-absorbent resin.

【Means for Solution】 The process for producing a high water-absorbent resin composition, according to the present invention, is characterized by comprising the step of mixing a high water-absorbent resin with an organic functional substance and/or an inorganic functional substance under a steam atmosphere.

Page 2, column 1, lines 1 to 28 (Claims):**【Claims】**

【Claim 1】 A process for producing a high water-absorbent resin composition, being characterized by comprising the step of mixing a high water-absorbent resin with an organic functional substance and/or an inorganic functional substance under a steam atmosphere.

【Claim 2】 A process according to claim 1, wherein the pressure of supplying said steam is in the range of 100 to 1000 kPa.

【Claim 3】 A process according to claim 1 or 2, wherein the rate of supplying said steam is in the range of 0.1 to 50 parts by weight per hour relative to 100 part by weight of the high water-absorbent resin.

【Claim 4】 A process according to any one of claims 1 to 3, wherein said high water-absorbent resin is a dry powder.

【Claim 5】 A process according to any one of claims 1 to 3, wherein said high water-absorbent resin contains water and/or an organic solvent.

【Claim 6】 A process according to any one of claims 1 to 5, wherein said organic functional substance is a surface-active agent and/or a polymer compound.

【Claim 7】 A process according to any one of claims 1 to 5, wherein said organic functional

substance is at least one member selected from the group consisting of radical chain inhibitors, metal-chelating agents and reducible substances.

【Claim 8】 A process according to any one of claims 1 to 5, wherein said inorganic functional substance is at least one member selected from the group consisting of reducible substances, metal-chelating agents, deodorants, and flowability-enhancing agents.

Page 6, column 10, line 46 to page 7, column 12, line 38 (Examples 1 to 6):

【0040】 [Example 1] An aqueous solution of a functional substance was prepared by adding 0.1 part by weight of sodium N-acylglutamate (powder) [trade name: Amisoft HS-21, produced by Ajinomoto Co., Ltd.] as an organic functional substance to 10 parts by weight of ion-exchanged water to dissolve the organic functional substance at 60 °C. An amount of 100 parts by weight of high water-absorbent resin having a water content of 25 parts by weight relative to 100 parts by weight in terms of dry resin [crosslinked polymer of poly(sodium acrylate), trade name: Poiz SA-20, produced by Kao Corporation] was placed into a twin-arm kneader [produced by Irie Seisakusho Co., Ltd.], to which there was then added the above-prepared aqueous solution of the functional substance. Next, while steam of 190 kPa was supplied into the kneader at a rate of 10 parts by weight per hour and furthermore the same stream was supplied also into a jacket of a drying machine, stirring was done for 1 hour. Then, drying was done with a plate type vacuum dryer, thus obtaining a high water-absorbent resin composition. The stability in the passage of time of the resultant high water-absorbent resin composition was evaluated. In addition, when the fixing strength of this high water-absorbent resin composition was evaluated, almost no fallen-off functional substance was seen under the screen. Furthermore, the stability in the passage of time of the high water-absorbent resin composition was evaluated after the evaluation of the fixing strength. The results of the evaluation of the stability in the passage of time before and after the evaluation of the fixing strength are shown in the below-mentioned [Table 1].

【0041】 [Example 2] An amount of 100 parts by weight of high water-absorbent resin (dry powder) [Poiz SA-20] was placed into a twin-arm kneader [produced by Irie Seisakusho Co., Ltd.], to which there was then added 0.01 part by weight of sodium N-acylglutamate (powder)

[Amisoft HS-21] as an organic functional substance. Next, while steam of 300 kPa was supplied into the kneader at a rate of 10 parts by weight per hour, stirring was done. After stirring for 1 hour, a high water-absorbent resin composition was obtained. The stability in the passage of time of the resultant high water-absorbent resin composition was evaluated. In addition, when the fixing strength of this high water-absorbent resin composition was evaluated, almost no fallen-off functional substance was seen under the screen. Furthermore, the stability in the passage of time of the high water-absorbent resin composition was evaluated after the evaluation of the fixing strength. The results of the evaluation of the stability in the passage of time before and after the evaluation of the fixing strength are shown in the below-mentioned [Table 1].

【0042】 [Example 3] An aqueous solution of a functional substance was prepared by dissolving 0.1 part by weight of Na salt of monoalkylcitramide (powder) (number of carbon atoms in the alkyl group = 18) as an organic functional substance into 10 parts by weight of ion-exchanged water. An amount of 100 parts by weight of high water-absorbent resin (dry powder) [Poiz SA-20] was placed into a twin-arm kneader [produced by Irie Seisakusho Co., Ltd.], to which there was then added the above-prepared aqueous solution of the functional substance. Next, while steam of 300 kPa was supplied into the kneader at a rate of 10 parts by weight per hour and furthermore the same stream was supplied also into a jacket of the kneader, stirring was done. After stirring for 1 hour, a high water-absorbent resin composition was obtained. The stability in the passage of time of the resultant high water-absorbent resin composition was evaluated. In addition, when the fixing strength of this high water-absorbent resin composition was evaluated, almost no fallen-off functional substance was seen under the screen. Furthermore, the stability in the passage of time of the high water-absorbent resin composition was evaluated after the evaluation of the fixing strength. The results of the evaluation of the stability in the passage of time before and after the evaluation of the fixing strength are shown in the below-mentioned [Table 1].

【0043】 [Example 4] An amount of 100 parts by weight of high water-absorbent resin (dry powder) [Poiz SA-20] was placed into a twin-arm kneader [produced by Irie Seisakusho Co., Ltd.], to which there was then added 1 part by weight of Na salt of monoalkylcitramide

(powder) (number of carbon atoms in the alkyl group = 18) as an organic functional substance. Next, while steam of 190 kPa was supplied into the kneader at a rate of 10 parts by weight per hour, stirring was done. After stirring for 1 hour, a high water-absorbent resin composition was obtained. The stability in the passage of time of the resultant high water-absorbent resin composition was evaluated. In addition, when the fixing strength of this high water-absorbent resin composition was evaluated, almost no fallen-off functional substance was seen under the screen. Furthermore, the stability in the passage of time of the high water-absorbent resin composition was evaluated after the evaluation of the fixing strength. The results of the evaluation of the stability in the passage of time before and after the evaluation of the fixing strength are shown in the below-mentioned [Table 1].

【0044】 [Example 5] An amount of 100 parts by weight of high water-absorbent resin (dry powder) [Poiz SA-20] was placed into a twin-arm kneader [produced by Irie Seisakusho Co., Ltd.], to which there was then added 1 part by weight of silicon oxide [trade name: Aerosil-200, produced by Nippon Aerosil Co., Ltd.] as an inorganic functional substance. Next, while steam of 190 kPa was supplied into a drying machine at a rate of 10 parts by weight per hour, stirring was done. After stirring for 1 hour, a high water-absorbent resin composition was obtained. The flowability of the resultant high water-absorbent resin composition was evaluated. In addition, when the fixing strength of this high water-absorbent resin composition was evaluated, almost no fallen-off functional substance was seen under the screen. Furthermore, the flowability of the high water-absorbent resin composition was evaluated after the evaluation of the fixing strength. The results of the evaluation of the flowability before and after the evaluation of the fixing strength are shown in the below-mentioned [Table 1].

【0045】 [Example 6] A dispersion of a functional substance was prepared by dispersing 1 part by weight of silicon oxide [Aerosil-200] as an inorganic functional substance into 10 parts by weight of ion-exchanged water. An amount of 100 parts by weight of high water-absorbent resin (dry powder) [Poiz SA-20] was placed into a twin-arm kneader [produced by Irie Seisakusho Co., Ltd.], to which there was then added the above-prepared dispersion. Next, while steam of 300 kPa was supplied into the kneader at a rate of 10 parts by weight per hour and furthermore the same stream was supplied also into a jacket of the kneader, stirring was

done. After stirring for 1 hour, a high water-absorbent resin composition was obtained. The flowability of the resultant high water-absorbent resin composition was evaluated. In addition, when the fixing strength of this high water-absorbent resin composition was evaluated, almost no fallen-off functional substance was seen under the screen. Furthermore, the flowability of the high water-absorbent resin composition was evaluated after the evaluation of the fixing strength. The results of the evaluation of the flowability before and after the evaluation of the fixing strength are shown in the below-mentioned [Table 1].

Page 7, column 12, line 49 to page 8, upper portions (relevant to Examples 1 to 6) and footnote of Table 1:

【Table 1】

	High water-absorbent resin (parts by weight)	Functional substance				Results of evaluation	
		Kind	Function added	Amount (parts by weight)	Form when added		
Example	1	100	Sodium acylglutamate	Stability in passage of time	0.1	Aqueous solution	◎ ◎
	2	100	Sodium acylglutamate	Stability in passage of time	0.01	Powder	◎ ◎
	3	100	Na salt of monoalkylcitramide	Stability in passage of time	0.1	Aqueous solution	◎ ◎
	4	100	Na salt of monoalkylcitramide	Stability in passage of time	1	Powder	◎ ◎
	5	100	Silicon oxide	Flowability	1	Powder	Best Best
	6	100	Silicon oxide	Flowability	1	Dispersion	Best Best

Of the double cells in the column "Results of evaluation", the upper cells show the results before the evaluation of the fixing strength, and the lower cells show the results after the evaluation of the fixing strength.